

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) Nº de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 784 380

(21) Nº d'enregistrement national : 99 11131

(51) Int Cl<sup>7</sup> : C 07 D 487/04, A 01 N 43/653 // (C 07 D 487/04,  
239:00, 249:00)

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 06.09.99.

(30) Priorité : 25.09.98 US 00160696.

(71) Demandeur(s) : AMERICAN CYANAMID COMPANY  
— US.

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 14.04.00 Bulletin 00/15.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

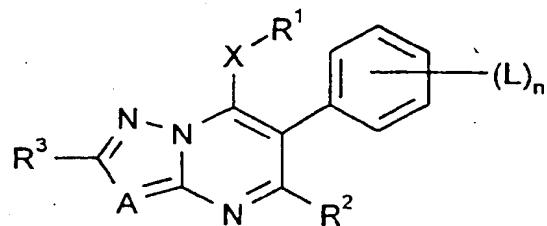
(72) Inventeur(s) : PFRENGLE WALDEMAR FRANZ  
AUGUSTIN et PEES KLAUS JUERGEN.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

(54) TRIAZOLOPYRIMIDINES 7-OXY- ET 7-THIO-SUBSTITUEES FONGICIDES.

(57) Les nouveaux composés de formule I:



dans laquelle  
(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, A, X, L et n jusqu'à L<sup>5</sup> sont définis dans la  
description) présentent une activité fongicide élevée. Ces  
nouveaux composés sont transformés, avec des véhicules  
et adjuvants, en des compositions fongicides.

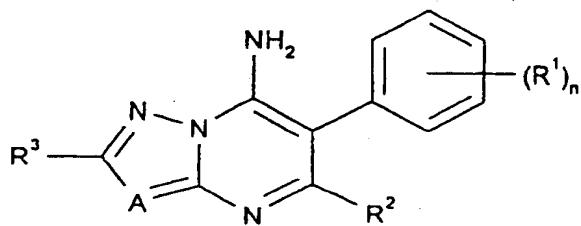
FR 2 784 380 - A1



Cette invention se rapporte à certains composés triazolopyrimidine, à un procédé pour les préparer, à des compositions contenant de tels composés, à un procédé pour combattre un champignon en un site, comprenant le 5 traitement du site avec de tels composés, et leur utilisation comme fongicides.

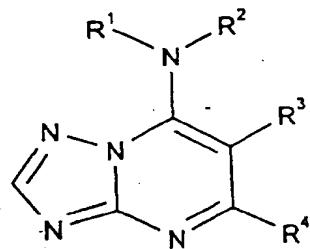
Le document EP-A-0 071 792 revendique des composés de formule générale

10



dans laquelle R<sup>1</sup> représente un groupe alkyle, un atome d'halogène, un groupe alcoxy, cyano, cycloalkyle, aryle, aryloxy, arylthio, aralkyle, arylalkyle, arylalkyloxy ou arylalkylthio, chacun étant éventuellement substitué par un halogène ou un alcoxy; ou bien (R<sup>1</sup>)<sub>n</sub> représente un benzène, un indane ou un noyau tétrahydronaphthalène soudé à un noyau phénylique, les fractions aromatiques des groupes ci-dessus étant éventuellement substituées par un groupe alkyle, alcoxy, par un atome d'halogène ou par un cyano; n est 1 ou 2, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> sont chacun un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou aryle, A représente un atome d'azote ou un groupe CR<sup>4</sup>, et R<sup>4</sup> est tel que R<sup>2</sup> mais peut également être un halogène, un cyano ou un alcoxycarbonyle, ou bien conjointement à R<sup>3</sup> il peut former une chaîne alkylène contenant jusqu'à deux doubles liaisons. Ces composés sont considérés comme étant actifs contre différents champignons phytopathogènes, en particulier contre ceux de la classe des phycomycètes. Cependant, une preuve d'activité fongicide n'est apportée, pour ces composés, que contre *Plasmopara viticola*, un membre de la classe des champignons oomycète.

Le brevet US 5,593,996 revendique des composés de formule générale



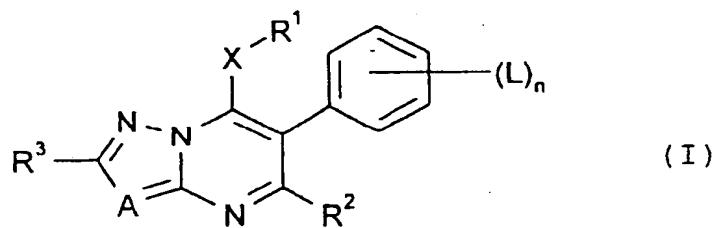
25

dans laquelle R<sup>1</sup> représente un groupe alkyle, alcényle, alcadiényle, cycloalkyle, bicycloalkyle ou hétérocyclyle éventuellement substitué; R<sup>2</sup> représente un atome

d'hydrogène ou un groupe alkyle; ou bien R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, conjointement à l'atome d'azote intercalé entre eux, représentent un noyau hétérocyclique éventuellement substitué; R<sup>3</sup> représente un groupe phényle ou naphtyle éventuellement substitué; et R<sup>4</sup> représente un atome d'halogène ou un groupe -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> où R<sup>5</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe amino, alkyle, cycloalkyle ou bicycloalkyle et R<sup>6</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle.

Le brevet britannique GB 1,148,629 décrit un procédé de préparation de s-triazolo[1,5-a]pyrimidines qui sont substituées en position 7 par un groupe basique, en utilisant des 7-alcoxy ou 7-alkylthio-s-triazolo[1,5-a]pyrimidines comme radical de départ. Cependant, il n'y a pas d'allusion à la description des activités fongicides.

La présente invention fournit un composé de formule I



dans laquelle

R<sup>1</sup> représente un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, 25 alcadiényle, aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, cycloalcényle, bicycloalkyle, ou hétérocyclyle éventuellement substitué,

R<sup>2</sup> représente un atome d'halogène ou un groupe de formule -Y-R<sup>4</sup>, dans laquelle Y représente O, S ou NR<sup>5</sup>, R<sup>4</sup> ayant la

signification indiquée pour R<sup>1</sup>, et R<sup>5</sup> étant un atome H ou formant avec R<sup>4</sup> et l'atome d'azote intercalé entre eux un noyau hétérocyclique, ou ayant la signification indiquée pour R<sup>1</sup>,

5 R<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle,

L représente un atome d'halogène ou un groupe alkyle ou alcoxy éventuellement substitué,

A représente N ou CR<sup>6</sup>, où R<sup>6</sup> a la signification indiquée  
10 pour R<sup>3</sup>,

X représente O ou S, et

n est 0 ou un entier situé entre 1 et 5.

Ces nouveaux composés présentent une excellente activité fongicide sélective pour différentes cultures.

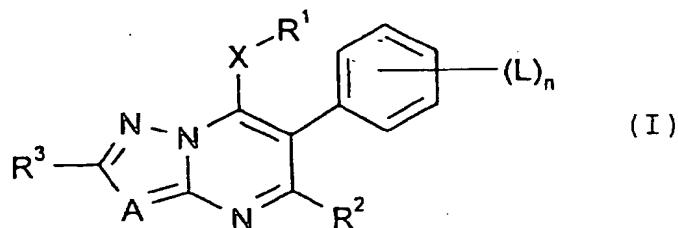
15 Un objectif de la présente invention est de fournir de nouveaux composés fongicides sélectifs.

Un objectif de l'invention est également de fournir des procédés de contrôle d'un champignon indésirable en mettant en contact lesdites plantes avec  
20 une quantité efficace à titre de fongicide des nouveaux composés.

Un autre objectif de l'invention est de fournir des compositions fongicides sélectives contenant les nouveaux composés comme principes actifs.

25 Ces objectifs et caractéristiques de l'invention, et d'autres, seront davantage évidents à la lecture de la description détaillée exposée ci-dessous, et à la lecture des revendications jointes.

De façon surprenante, on a trouvé que les  
5 composés de formule I



dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, A, L et n ont la signification  
indiquée ci-dessus pour la formule I, présentaient une  
10 excellente activité fongicide vis à vis d'une large gamme  
de champignons.

D'une façon générale, sauf indication contraire,  
tel qu'il est utilisé ici le terme atome d'halogène peut  
désigner un atome de brome, d'iode, de chlore ou de fluor,  
15 et c'est en particulier un atome de brome, de chlore ou de  
fluor. Les fractions éventuellement substituées peuvent  
être non substituées et comporter de un jusqu'au nombre  
maximal possible de substituants. Habituellement, 0 à 2  
substituants sont présents.

20 D'une façon générale, sauf indication contraire  
ici, les termes alkyle, alcényle, alcynyle, alcadiényle,  
tels qu'utilisés ici en ce qui concerne un radical ou à  
une fraction, se réfèrent à un radical ou une fraction  
ayant une chaîne linéaire ou ramifiée. En règle générale,  
25 de tels radicaux possèdent jusqu'à 10, en particulier  
jusqu'à 6, atomes de carbone. Une fraction alkyle possède  
de manière adéquate de 1 à 10 atomes de carbone, de  
préférence de 2 à 6 atomes de carbone. Une fraction alkyle  
préférée est un groupe éthyle, ou en particulier un groupe

méthyle. De façon appropriée, une fraction alcényle possède de 2 à 6 atomes de carbone.

D'une façon générale, sauf indication contraire ici, le terme aryle, tel qu'il est utilisé ici en ce qui concerne un radical ou une fraction, se réfère à un groupe aryle possédant 6, 10 ou 14 atomes de carbone, de préférence 6 ou 10 atomes de carbone, en particulier un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, par un groupe nitro, cyano, alkyle, de préférence alkyle en C<sub>1-6</sub>, alcoxy, de préférence alcoxy en C<sub>1-6</sub>, halogénoalkyle, de préférence halogénoalkyle en C<sub>1-6</sub>, halogénoalcoxy, de préférence halogénoalcoxy en C<sub>1-6</sub>.

D'une façon générale, sauf indication contraire ici, le terme cycloalkyle ou cycloalcényle, tel qu'il est utilisé ici en ce qui concerne un radical ou une fraction, se réfère à un groupe cycloalkyle possédant 3 à 8 atomes de carbone ou à un groupe cycloalcényle possédant 5 à 8 atomes de carbone, de préférence 5 à 7 atomes de carbone, en particulier un cyclopentyle, un cyclohexyle ou un cyclohexényle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, par un groupe nitro, cyano, alkyle, de préférence alkyle en C<sub>1-6</sub>, alcoxy, de préférence alcoxy en C<sub>1-6</sub>.

D'une façon générale, sauf indication contraire ici, le terme hétéroaryle, tel qu'il est utilisé ici en ce qui concerne un radical ou une fraction, se réfère à un groupe hétérocyclique aromatique possédant 5 ou 6 atomes cycliques, choisis parmi le carbone, l'azote, l'oxygène et le soufre, au moins l'un d'entre eux étant l'azote, l'oxygène ou le soufre, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, par un groupe nitro, cyano, alkyle, de préférence alkyle en C<sub>1-6</sub>, alcoxy, de préférence alcoxy en C<sub>1-6</sub>, en particulier azolyte, triazolyte,

furanyle, oxazolyle, thiényle, thiazolyle,  
dithiazolyle, pyridyle ou pyrimidyle.

D'une façon générale, sauf indication contraire ici, le terme hétérocyclyle, tel qu'il est utilisé ici pour ce qui concerne un radical ou une fraction, se réfère à un groupe hétérocyclique non aromatique possédant 5 ou 6 atomes cycliques, choisis parmi le carbone, l'azote, l'oxygène et le soufre, au moins l'un d'entre eux étant l'azote, l'oxygène ou le soufre, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, par un groupe nitro, cyano, alkyle, de préférence alkyle en C<sub>1-6</sub>, alcoxy, de préférence alcoxy en C<sub>1-6</sub>, en particulier le tétrahydropyranyle, le tétrahydrofuranyle, le tétrahydrothiényle, le tétrahydropyridyle ou le tétrahydropyrimidyle.

L'invention se rapporte en particulier à des composés de formule générale I dans laquelle toute partie alkyle des groupes R<sup>1</sup> qui peut avoir une chaîne linéaire ou être ramifiée, contient 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 2 à 9 atomes de carbone, plus préférentiellement 3 à 6 atomes de carbone, toute partie alcényle, alcynyle ou alcadiényle des substituants R<sup>1</sup> contient 2 à 10 atomes de carbone, de préférence 3 à 9 atomes de carbone, plus préférentiellement 4 à 6 atomes de carbone, toute partie cycloalkyle des substituants R<sup>1</sup> contient de 3 à 10 atomes de carbone, de préférence de 3 à 8 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 6 atomes de carbone, et toute partie aryle des substituants R<sup>1</sup> contient 6, 10 ou 14 atomes de carbone, de préférence 6 ou 10 atomes de carbone, dans lesquels chaque groupe éventuellement substitué est indépendamment substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou par un groupe nitro, cyano, alkyle, de préférence alkyle en C<sub>1-6</sub>, cycloalkyle,

de préférence cycloalkyle en C<sub>3-6</sub>, cycloalcényle, de préférence cycloalcényle en C<sub>3-6</sub>, halogénoalkyle, de préférence halogénoalkyle en C<sub>1-6</sub>, halogénocycloalkyle, de préférence halogénocycloalkyle en C<sub>3-6</sub>, alcoxy, de 5 préférence alcoxy en C<sub>1-6</sub>, alcanoyloxy, de préférence alcanoyloxy en C<sub>1-6</sub>, halogénoalcoxy, de préférence halogénoalcoxy en C<sub>1-6</sub>, alkylthio, de préférence alkylthio en C<sub>1-6</sub>, phényle, halogéno-, dihalogéno- ou trihalogénophényle ou pyridyle. N'importe quel groupe 10 alkyle, alcényle ou alcynyle peut être linéaire ou ramifié. Un atome d'halogène approprié signifie un atome de fluor, de chlore ou de brome.

Cette invention se rapporte en particulier à des composés de formule générale I dans laquelle R<sup>1</sup> représente 15 un groupe alkyle en C<sub>1-10</sub>, halogénoalkyle en C<sub>1-10</sub>, en particulier un groupe alkyle en C<sub>1-10</sub> fluoré, cycloalkyle en C<sub>3-6</sub>, cycloalkyle en C<sub>3-8</sub> - alkyle en C<sub>1-6</sub>, alkyle en C<sub>1-6</sub> - cycloalkyle en C<sub>3-8</sub>, en particulier un groupe méthylcyclohexyle, cycloalcényle en C<sub>5-8</sub>, alcoxy en C<sub>1-10</sub> - 20 alkyle en C<sub>1-6</sub>, phényle ou mono- ou di-alkyle en C<sub>1-6</sub> - phényle.

L'invention se rapporte en particulier à des composés de formule générale I dans laquelle R<sup>2</sup> est un atome d'halogène, en particulier un atome de chlore, ou un 25 groupe alcoxy, de préférence un alcoxy en C<sub>1-5</sub>, en particulier un méthoxy.

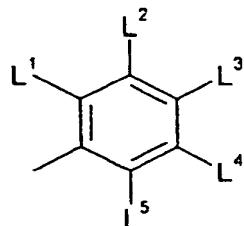
De préférence A représente N et R<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène.

De préférence n est 1, 2 ou 3.

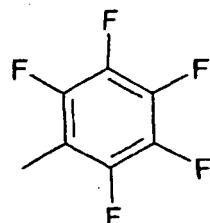
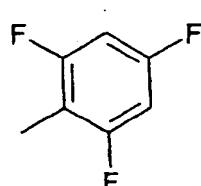
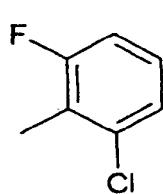
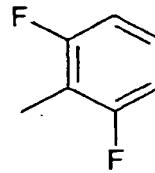
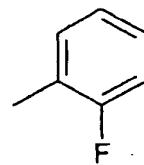
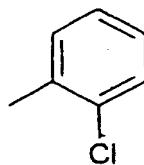
30 De préférence, au moins l'un des substituants L est un atome de fluor ou de chlore, ou un groupe méthyle, méthoxy ou trifluorométhoxy. Les autres substituants sont

de préférence choisis entre un atome d'hydrogène ou de fluor.

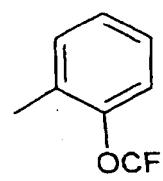
On préfère en particulier les composés de formule I, dans laquelle le groupe phényle de formule



5 est choisi parmi



et



On préfère davantage, le 2-chloro-6-fluorophényle  
10 et le 2,4,6-trifluorophényle.

Les composés selon la formule générale I sont des huiles, des gommes, ou des matériaux solides principalement cristallins. Ils sont supérieurs par leurs précieuses propriétés fongicides, en particulier par leur 15 fongotoxicité vis à vis d'une large gamme de champignons phytopathogènes. Ils peuvent, par exemple, être utilisés dans l'agriculture ou dans les domaines connexes, pour contrôler les champignons phytopathogènes tels que *Venturia inaequalis*, *Alternaria solani*, *Botrytis cinerea*, 20 *Cercospora beticola*, *Cladosporium herbarum*, *Corticium rolfsii*, *Erysiphe graminis*, *Helminthosporium tritici*, *repentis*, *Leptosphaeria nodorum*, *Micronectriella nivalis*, *Monilinia fructigena*, *Mycosphaerella ligulicola*, *Mycosphaerella pinodes*, *Phytophthora infestans*,

Pyricularia grisea f. sp. oryzae, Rhizoctonia solani, Monographella nivalis et Sclerotinia sclerotiorum, en particulier pour contrôler Venturia inaequalis, Alternaria solani, et Botrytis cinerea. Les composés de formule 5 générale I, selon l'invention, possèdent une activité fongicide élevée dans une large gamme de concentrations, et peuvent être utilisés dans l'agriculture sans aucune difficulté.

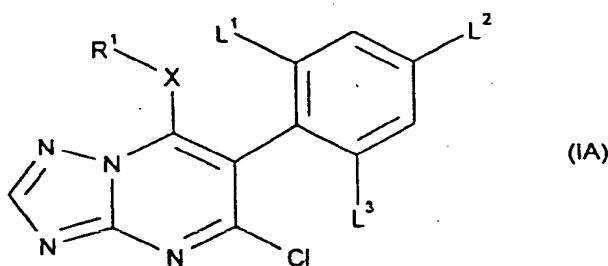
Qui plus est, les composés selon l'invention 10 présentent un contrôle résiduel accru des champignons comparés aux fongicides classiques.

De bons résultats en termes de contrôle des champignons phytopathogènes sont obtenus avec un composé tel que défini dans la formule I dans laquelle:

15 R<sup>2</sup> représente un atome de chlore ou un groupe méthoxy;

R<sup>1</sup> représente de préférence un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> à chaîne linéaire ou ramifiée, en particulier un groupe n-propyle, iso-propyle, 1- ou 2-méthylpropyle, n-butyle, n-pentyle ou n-hexyle, un cycloalkyle en C<sub>3</sub>-7 éventuellement 20 substitué par un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, en particulier un cyclopentyle, un cyclohexyle ou un 4-méthylcyclohexyle, un halogénoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> à chaîne linéaire ou ramifiée, en particulier un 3,3,3-trifluoropropyle, ou un phényle 25 éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène ou au moins un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

On préfère en particulier les composés de formule IA,



dans laquelle

R<sup>1</sup> et X ont la signification indiquée, et L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> et L<sup>3</sup>  
représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène,  
5 de fluor ou de chlore, un groupe méthyle,  
trifluorométhoxy, l'un d'entre eux au moins étant  
différent d'un atome d'hydrogène.

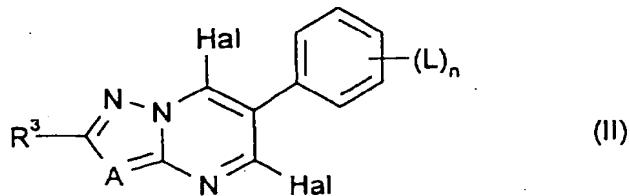
On obtient des résultats particulièrement bons en  
terme de contrôle des champignons phytopathogènes en  
10 utilisant, par exemple, les composés suivants de formule  
I:  
la 5-chloro-6-phényl-7-(furfur-2-ylméthylthio)-  
[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, 5-chloro-6-phényl-7-  
(3,4,5,6-tétrahydropyrimid-2-ylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-  
a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(4-méthoxyphényl)-7-(fulfur-2-  
15 ylméthylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-  
chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-allylthio-  
[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2-chloro-  
6-fluorophényl)-7-cyclopentylthio-[1,2,4]triazolo[1,5-  
a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-  
20 (2,2,2-trifluoroéthylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-  
a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-  
(isopropylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-  
chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-(1-méthylpropylthio)-  
[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2-chloro-  
25 6-fluorophényl)-7-propylthio-[1,2,4]triazolo[1,5-  
a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-  
(2-méthylpropylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la  
5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-cyclohexylthio-

[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2-chloro-  
6-fluorophényl)-7-butylthio-[1,2,4]triazolo[1,5-  
a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-  
phénylthio-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-  
5 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-benzylthio-[  
1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2-chloro-  
6-fluorophényl)-7-tert-butylthio-[1,2,4]triazolo[1,5-  
a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-  
méthylthio-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-  
10 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-éthylthio-[  
1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2-chloro-  
6-fluorophényl)-7-(4-chlorophénylthio)-[  
1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2-chloro-  
6-fluorophényl)-7-(2-méthylphénylthio)-  
15 [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2-chloro-  
6-fluorophényl)-7-(2-méthoxyphénylthio)-[  
1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2-chloro-  
6-fluorophényl)-7-(4-méthoxyphénylthio)-  
20 [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2-chloro-  
6-fluorophényl)-7-(2-chlorophénylthio)-[  
1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2-chloro-  
6-fluorophényl)-7-éthoxy-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
25 la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-cyclopentyloxy-[  
1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2-chloro-  
6-fluorophényl)-7-(2,2,2,-trifluoroéthoxy)-[  
1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-7-allylthio-  
30 6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-  
a]pyrimidine, la 5-chloro-7-cyclopentylthio-6-(2,4,6-  
trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-  
chloro-7-(2,2,2-trifluoroéthylthio)-6-(2,4,6-  
trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-  
chloro-7-(isopropylthio)-6-(2,4,6-trifluorophényl)-[  
1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-7-(1-

méthylpropylthio)-6-(2,4,6-trifluorophényl)-  
[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-7-  
propylthio-6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-  
a]pyrimidine, la 5-chloro-7-(2-méthylpropylthio)-6-(2,4,6-  
5 trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-  
chloro-7-cyclohexylthio-6-(2,4,6-trifluorophényl)-  
[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-7-butylthio-  
6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-  
a]pyrimidine, la 5-chloro-7-phénylthio-6-(2,4,6-  
10 trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-  
chloro-7-benzylthio-6-(2,4,6-trifluorophényl)-  
[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-7-tert-  
butylthio-6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-  
a]pyrimidine, la 5-chloro-7-méthylthio-6-(2,4,6-  
15 trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-  
chloro-7-éthylthio-6-(2,4,6-trifluorophényl)-  
[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2,4,6-  
trifluorophényl)-7-(4-chlorophénylthio)-  
[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la [1,2,4]triazolo[1,5-  
20 a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophényl)-7-(2-  
méthylphénylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-  
chloro-6-(2,4,6-trifluorophényl)-7-(2-méthoxyphénylthio)-  
[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2,4,6-  
trifluorophényl)-7-(4-méthoxyphénylthio)-  
25 [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2,4,6-  
trifluorophényl)-7-(2-chlorophénylthio)-  
[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2,4,6-  
trifluorophényl)-7-éthoxy-[1,2,4]triazolo[1,5-  
a]pyrimidine, la 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophényl)-7-  
30 cyclopentyloxy-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 5-  
chloro-6-(2,4,6-trifluorophényl)-7-(2,2,2-  
trifluoroéthoxy)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine.

La présente invention fournit également un procédé de préparation d'un composé de formule I, qui comprend:

- 5 (a) le traitement de la 5,7-dihalogéno-triazolopyrimidine de formule II,



dans laquelle  $R^3$ , A, L et n ont la signification indiquée pour la formule I et Hal représente un atome d'halogène, avec un composé de formule III



10

dans laquelle

$R^1$  et X sont tels que définis pour la formule I, en présence d'une base;

- 15 (b) éventuellement le traitement de la 5-halogénotriazolopyrimidine résultante avec un alcool, ou un thiol ou une amine de formule  $R^4-YH$ , dans laquelle  $R^4$  et Y sont tels que définis pour la formule I, en présence d'une base.

20 La réaction entre les 5,7-dihalogéno-6-aryl-triazolopyrimidines de formule II, qui sont connues du brevet US No. 5,593,996, et le composé de formule III, est commodément réalisée en présence d'un solvant. Les solvants appropriés comprennent les éthers comme le dioxane, l'éther diéthylique et, en particulier, le 25 tétrahydrofurane, les hydrocarbures tels que l'hexane, le cyclohexane ou une huile minérale, et les hydrocarbures aromatiques, par exemple le toluène, ou des mélanges de ces solvants. La réaction est effectuée d'une façon appropriée à une température située dans l'intervalle de

-100°C à +100°C, la température réactionnelle préférée étant de -80°C à +40°C. Il est également préférable que la réaction soit effectuée en présence d'une base forte. Les bases fortes préférées sont les alcanes de métaux alcalins tels que le méthyllithium, le n-butyllithium, le tert-butyllithium, ou les amides de métaux alcalins tels que l'amidure de sodium, le diisopropylamidure de lithium, ou l'hexadiméthylsilazide de potassium ou les hydrures de métaux alcalins tels que l'hydrure de sodium ou de potassium, en particulier l'hydrure de sodium.

On a trouvé que les composés de formule générale I avaient une activité fongicide. Par conséquent, l'invention fournit également une composition fongicide comprenant un principe actif, qui est au moins un composé représenté par la formule I définie ci-dessus, et un ou plusieurs véhicules. On fournit également un procédé pour fabriquer une telle composition qui consiste à amener un composé de formule I, tel que défini ci-dessus, à s'associer avec le(s) véhicule(s). Une telle composition peut contenir un unique principe actif ou un mélange de plusieurs principes actifs selon la présente invention. On envisage également que différents isomères ou mélanges d'isomères puissent avoir différents niveaux ou spectres d'activité, et les compositions peuvent ainsi comprendre des isomères individuels ou des mélanges de tels isomères.

Une composition selon l'invention contient de préférence entre 0,5% et 95% en poids (pds/pds) du principe actif.

Le véhicule, dans une composition selon l'invention, est n'importe quel matériau avec lequel le principe actif est formulé pour faciliter son application sur le site à traiter, lequel peut par exemple être une plante, une graine ou le sol, ou pour faciliter son

stockage, son transport ou sa manipulation. Le véhicule peut être un solide ou un liquide, y compris un matériau qui est normalement un gaz mais qui a été comprimé pour former un liquide.

5 Les compositions peuvent être façonnées, par exemple, en des concentrés en émulsion, des solutions, des émulsions d'huile dans l'eau, des poudres mouillables, des poudres solubles, des concentrés en suspension, des poussières, des granules, des granules dispersables dans 10 l'eau, des micro-capsules, des gels et d'autres types de formulations, grâce aux procédures bien établies. Ces procédures comprennent le mélangeage intensif et/ou le broyage des principes actifs avec d'autres substances telles que des charges, des solvants, des véhicules 15 solides, des composés actifs de surface (tensioactifs), et éventuellement des auxiliaires et/ou adjuvants solides et/ou liquides. La forme d'application, comme la pulvérisation, l'atomisation, la dispersion ou le déversement, peut être choisie comme les compositions en 20 fonction des objectifs souhaités et des circonstances déterminées.

Les solvants peuvent être des hydrocarbures aromatiques, comme par exemple le Solvesso® 200, des naphtalènes substitués, des esters de l'acide phthalique 25 tels que le phtalate de dibutyle ou de dioctyle, des hydrocarbures aliphatiques comme par exemple le cyclohexane ou les paraffines, des alcools et des glycols aussi bien que leurs éthers et esters comme par exemple l'éthanol, l'éther mono- et diméthylique de 30 l'éthylèneglycol, les cétones telles que la cyclohexanone, les solvants fortement polaires tels que la N-méthyl-2-pyrrolidone, ou la  $\gamma$ -butyrolactone, les pyrrolidones d'alkyles supérieurs comme par exemple la n-

octylpyrrolidone ou la cyclohexylpyrrolidone, les esters époxydés d'huiles végétales comme par exemple l'ester méthylé de l'huile de copra ou de soja, et l'eau. Les mélanges de différents liquides sont souvent appropriés.

5 Les véhicules solides, qui peuvent être utilisés pour les poussières, les poudres mouillables, les granules dispersables dans l'eau, ou les granules, peuvent être des charges minérales telles que la calcite, le talc, le kaolin, la montmorillonite ou l'attapulgite. Les 10 propriétés physiques peuvent être améliorées par l'addition de gel de silice ou de polymères hautement dispersés. Les véhicules pour granules peuvent être un matériau poreux comme par exemple la pierre ponce, le kaolin, la sépiolite, la bentonite; les véhicules non 15 adsorbants peuvent être la calcite ou le sable. De plus, on peut utiliser une multitude de matériaux inorganiques ou organiques pré-granulés, tels que la dolomite ou les résidus végétaux broyés.

Les compositions pesticides sont souvent 20 formulées et transportées sous une forme concentrée qui est ensuite diluée par l'utilisateur avant d'être appliquée. La présence de petites quantités d'un véhicule qui est un tensioactif facilite ce procédé de dilution. Ainsi, de préférence au moins un véhicule, dans une 25 composition selon l'invention, est en tensioactif. Par exemple, la composition peut contenir au moins deux ou plusieurs véhicules, dont au moins un est un tensioactif.

Les tensioactifs peuvent être des substances non 30 ioniques, anioniques, cationiques ou zwitterioniques possédant de bonnes propriétés de dispersion, d'émulsification et de mouillage en fonction de la nature du composé selon la formule générale I qui doit être

formulé. Les tensioactifs peuvent également désigner des mélanges de tensioactifs individuels.

Les compositions de l'invention peuvent, par exemple, être formulées sous la forme de poudres 5 mouillables, de granules dispersables dans l'eau, de poussières, de granules, de solutions, de concentrés émulsifiables, d'émulsions, de concentrés en suspension et d'aérosols. Les poudres mouillables contiennent généralement 5 à 90% pds/pds de principe actif et 10 contiennent généralement, en plus du véhicule solide inerte, 3 à 10% pds/pds d'agents dispersants et mouillants et, lorsque nécessaire, 0 à 10% pds/pds de stabilisant(s) et/ou d'autres additifs tels que des agents d'imprégnation ou des agents collants. Les poussières sont généralement 15 formulées sous la forme d'un concentré pulvérulent possédant une composition similaire à celle d'une poudre mouillable mais sans dispersant, et elles peuvent être diluées dans le champ avec un autre véhicule solide pour donner une composition contenant généralement 0,5 à 10% 20 pds/pds de principe actif. Les granules dispersables dans l'eau et les granules sont habituellement préparés de façon à ce qu'ils aient une taille située entre 0,15 mm et 2,0 mm, et ils peuvent être fabriqués selon différentes techniques. Généralement, ce type de granules contiendra 25 0,5 à 90% pds/pds de principe actif et 0 à 20% pds/pds d'additifs tels que des stabilisants, des tensioactifs, des modificateurs à libération lente, et des agents liants. Ce que l'on appelle les "suspensions sèches" sont constituées de granules relativement petits, possédant une 30 concentration relativement élevée en principe actif. Les concentrés émulsifiables contiennent généralement, en plus d'un solvant ou d'un mélange de solvants, 1 à 80% pds/v de principe actif, 2 à 20% pds/v d'émulsifiants et 0 à 20%

pds/v d'autres additifs tels que des stabilisants, des agents d'imprégnation et des inhibiteurs de corrosion. Les concentrés en suspension sont habituellement broyés de façon à obtenir un produit stable, ne sédimentant pas et pouvant s'écouler, et ils contiennent habituellement 5 à 75% pds/v de principe actif, 0,5 à 15% pds/v d'agents dispersants, 0,1 à 10% pds/v d'agents de mise en suspension tels que des colloïdes protecteurs et des agents thixotropes, 0 à 10% pds/v d'autres additifs tels que des démoussants, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents d'imprégnation et des agents collants, et de l'eau ou un liquide organique dans lequel le principe actif est pratiquement insoluble; certains solides organiques ou sels inorganiques peuvent être présents à l'état dissous dans la formulation pour aider à éviter la sédimentation et la cristallisation ou en tant qu'agents antigel pour l'eau.

Les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple les compositions obtenues en diluant le produit formulé selon l'invention avec de l'eau, se trouvent également dans les limites du domaine d'application de l'invention.

On considère comme étant d'un intérêt particulier pour augmenter la durée de l'activité protectrice des composés de cette invention, l'utilisation d'un véhicule qui fournira une libération lente des composés pesticides dans l'environnement de la plante qui doit être protégée.

L'activité biologique du principe actif peut également être augmentée en incluant un adjuvant dans la dilution à pulvériser. Un adjuvant est défini ici comme étant une substance qui peut augmenter l'activité biologique du principe actif mais qui ne possède pas en elle-même une activité biologique significative.

L'adjuvant peut, soit être inclus dans la formulation en tant qu'agent de co-formulation ou véhicule, soit être ajouté dans le récipient de pulvérisation conjointement à la formulation contenant le principe actif.

- 5 Par commodité, les compositions peuvent être, de préférence, sous une forme concentrée, bien que l'utilisateur final emploie généralement des compositions diluées. Les compositions peuvent être diluées jusqu'à une concentration aussi faible que 0,001% de principe actif.
- 10 Les doses sont habituellement situées dans l'intervalle de 0,01 à 10 kg p.i./ha.

Les exemples de formulations selon l'invention sont:

15 Concentré en émulsion (CE)

Principe actif Composé de l'exemple 7 30% (pds/v)

Émulsifiant(s) Atlox® 4856 B / Atlox® 4858B<sup>1)</sup> 5% (pds/v)

(mélange contenant un alkylarylsulfonate de calcium, des éthoxylates d'alcools gras et des aromatiques légers / mélange contenant un alkylarylsulfonate de calcium, des éthoxylates d'alcools gras et des aromatiques légers)

Solvant Shellsol® A<sup>2)</sup> jusqu'à 1000 ml  
(Mélange d'hydrocarbures aromatiques en C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>)

Concentré en suspension (CS)

Principe actif	Composé de l'exemple 7	50% (pds/v)
Agent dispersant	Soprophor® FL <sup>3)</sup> (sel aminés et de phosphate d'éther polyarylphénylique de polyoxyéthylène)	3% (pds/v)
Agent antimousse	Rhodorsil® 422 <sup>3)</sup> (émulsion aqueuse non ionique de polydiméthylsiloxanes)	0,2% (pds/v)
Agent de structure	Kelzan® S <sup>4)</sup> (gomme de xanthane)	0,2% (pds/v)
Agent antigel	Propylèneglycol	5% (pds/v)
Biocide	Proxel® <sup>5)</sup> (solution aqueuse de dipropylèneglycol contenant 20% de 1,2-benisothiazolin-3-one)	0,1% (pds/v)
Eau		jusqu'à 1000 ml

Poudre mouillable (PM)

Principe actif	Composé de l'exemple 7	60% (pds/pds)
Agent mouillant	Atlox® 4995 <sup>1)</sup> (éther alkylique de polyoxyéthylène)	2% (pds/pds)
Agent dispersant	Witcosperse® D-60 <sup>6)</sup> (mélange de sels de sodium de l'acide naphtalène sulfonique condensé et d'acétates d'alkylarylpolyoxy)	3% (pds/pds)
Véhicule / charge	Kaolin	35% (pds/pds)

Granules dispersables dans l'eau (GE)

Principe actif	Composé de l'exemple 7	50% (pds/pds)
Agent dispersant / liant	Witcosperse® D-450 <sup>6)</sup> (mélange de sels de sodium de l'acide naphtalène sulfonique condensé et d'alkylsulfonates)	8% (pds/pds)
Agent mouillant	Morwet® EFW <sup>6)</sup> (produit de la condensation du formaldéhyde)	2% (pds/pds)
Agent antimousse	Rhodorsil® EP 6703 <sup>3)</sup> (silicone encapsulé)	1% (pds/pds)
Désagrégant	Agrimer® ATF <sup>7)</sup> (homopolymère réticulé de N-vinyl-2-pyrrolidone)	2% (pds/pds)
Véhicule / charge	Kaolin	35% (pds/pds)

1) disponible dans le commerce auprès de ICI Surfactants

2) disponible dans le commerce auprès de Deutsche Shell

AG

5 3) disponible dans le commerce auprès de Rhône Poulenc

4) disponible dans le commerce auprès de Kelco Co.

5) disponible dans le commerce auprès de Zeneca

6) disponible dans le commerce auprès de Witco

7) disponible dans le commerce auprès de International

10 Speciality Products

Les compositions selon cette invention peuvent également comprendre d'autres composés possédant une activité biologique, comme par exemple des composés possédant une activité pesticide similaire ou complémentaire, ou des composés possédant une activité régulatrice de la croissance végétale, fongicide ou insecticide. Ces mélanges de pesticides peuvent avoir un

spectre d'activité plus large que le composé de formule générale I seul. Qui plus est, l'autre pesticide peut avoir un effet synergique sur l'activité pesticide du composé de formule générale I.

5 Les compositions selon cette invention peuvent également comprendre d'autres composés possédant une activité biologique, comme par exemple des composés possédant une activité fongicide similaire ou complémentaire ou des composés possédant une activité régulant la croissance végétale, herbicide ou insecticide.

10 Ces mélanges de fongicides peuvent avoir un spectre d'activité plus large que le composé de formule générale I seul. Qui plus est, l'autre fongicide peut avoir un effet synergique sur l'activité fongicide du 15 composé de formule générale I.

Les exemples des autres composés fongicidés sont l'anilazine, l'azoxystrobine, le bénalaxyle, le bénomyle, le binapacryle, le bitertanol, la blasticidine S, la bouillie bordelaise, le bromuconazole, le bupirimate, le 20 captafol, le captane, le carbendazime, la carboxine, le carpropamide, la chlorbenzthiazole, le chlorothalonil, le chlozolinate, les composés contenant du cuivre tels que l'oxychlorure de cuivre et le sulfate de cuivre, le cycloheximide, le cymoxanil, le cyprofurame, le 25 cyproconazole, le cyprodinil, le dichlofluanide, la dichlone, le dichlorane, le diclobutrazol, le diclocymet, la diclomézine, le diéthoféncarb, le difénoconazole, le diflumétorime, le diméthirimol, le diméthomorphe, le diniconazole, le dinocap, le ditalimfos, la dithianone, le 30 dodémorphe, la dodine, l'édifénephos, l'époxiconazole, l'étaconazole, l'éthirimol, l'étridiazole, la famoxadone, le fénapanil, le fenarimol, le fenbuconazole, le fenfurame, le fenhexamide, le fenpiclonil, la

fenpropidine, le fenpropimorphe, la fentine, l'acétate de fentine, l'hydroxyde de fentine, la ferimzone, le fluaziname, le fludioxonil, le flumétover, le fluquinconazole, le flusilazole, le flusulfamide, le 5 flutolanil, le flutriafol, le folpet, le fosetyl-aluminium, le fubéridazole, le furalaxyle, le furametpyr, la guazatine, l'hexaconazole, l'imazalil, l'iminoctadine, l'ipconazole, l'iprodione, l'isoprothiolane, la kasugamycine, la kitazine P, le krésoxime - méthyle, le 10 mancozèbe, le manèbe, le mépanipyrimé, le mépronil, le métalaxyle, le metconazole, le methfuroxame, le myclobutanil, le néoasozine, le diméthyldithiocarbamate de nickel, le nitrothalisopropyle, le nuarimol, l'ofurace, les composés organo-mercuriques, l'oxadixyle, 15 l'oxycarboxine, le penconazole, la pencycurone, l'oxyde de phénazine, le phtalide, la polyoxine D, le polyrame, le probenazole, le prochloraze, la procymidione, le propamocarb, le propiconazole, le propinèbe, le pyrazophos, le pyrifénox, le pyriméthanil, la pyroquiline, 20 le pyroxyfur, le quinométhionate, le quinoxyfène, le quintozène, la spiroxamine, le SSF-126, le SSF-129, la streptomycine, le soufre, le tébuconazole, le tecloftalame, le tecnazène, le tétraconazole, le thiabendazole, le thifluzamide, le thiophanate - méthyle, 25 le thirame, le tolclofos-méthyle, le tolylfluanide, la triadiméfone, le triadiménol, le triazbutil, le triazoxyde, le tricyclazole, le tridémorphe, le triflumizole, la triforine, le triticonazole, la validamycine A, la vinclozoline, le XRD-563, le 30 zarilamide, le zinèbe, le zirame.

De plus, les co-formulations selon l'invention peuvent contenir au moins un composé de formule I et un quelconque agent des classes suivantes d'agents de

contrôle biologique tels que les virus, le bactéries, les nématodes, les champignons et les autres micro-organismes qui sont appropriés pour le contrôle des insectes, des mauvaises herbes ou des maladies des plantes, ou pour  
5 induire une résistance de l'hôte chez les plantes. Les exemples de tels agents de contrôle biologiques sont:  
*Bacillus thuringiensis*, *Verticillium lecanii*, *Autographica californica NPV*, *Beauvaria bassiana*, *Ampelomyces quisqualis*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas fluorescens*,  
10 *Streptomyces griseoviridis* et *Trichoderma harzianum*.

Qui plus est, les co-formulations selon l'invention peuvent contenir au moins un composé de formule I et un agent chimique qui induit une résistance systémique acquise chez les plantes tel que par exemple  
15 l'acide nicotinique ou des dérivés de celui-ci, l'acide 2,2-dichloro-3,3-diméthylcyclopropanecarboxylique ou le BION.

Les composés de formule générale I peuvent être mélangés avec de la terre, de la tourbe ou d'autres  
20 milieux d'enracinement pour protéger les plantes contre les maladies transmises par les graines, contre les maladies transmises par le sol ou les maladies fongiques foliaires.

L'invention fournit en outre aussi l'utilisation  
25 comme fongicide d'un composé de formule générale I telle que défini ci-dessus ou d'une composition telle que définie ci-dessus, et un procédé pour combattre les champignons en un site, lequel comprend le fait de traiter le site, qui peut être par exemple des plantes sujettes ou  
30 soumises à une attaque fongique, des graines de telles plantes ou le milieu dans lequel de telles plantes sont cultivées ou vont être cultivées, avec un tel composé ou une telle composition.

La présente invention a une large applicabilité pour la protection des plantes de culture et ornementales contre les attaques fongiques. Les cultures typiques qui peuvent être protégées comprennent les vignes, les 5 cultures de graminées telles que le blé et l'orge, le riz, la betterave sucrière, les fruits supérieurs, les arachides, les pommes de terre et les tomates. La durée de la protection dépend normalement du composé individuel choisi, et également de différents facteurs externes tels 10 que le climat dont l'impact est normalement atténué par l'utilisation d'une formulation appropriée.

Les exemples suivants illustrent davantage la présente invention. Il faut cependant comprendre que l'invention n'est pas limitée uniquement aux exemples 15 particuliers donnés ci-dessous.

#### Exemple 1

Préparation de la 5-chloro-7-(furfur-2-ylméthylthio)-6-20 phényl-[1,2,4]-triazolo[1,5a]pyrimidine

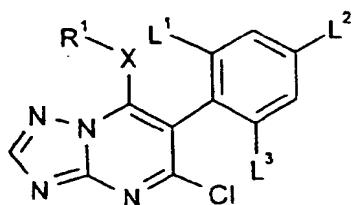
1,2 g (0,01 mol) de fulfurylmercaptop sont ajoutés à une suspension de 1,3 g de NaH (0,01 mol) dans du tétrahydrofurane (THF) et sont chauffés à reflux pendant 2 heures. Le mélange est refroidi jusqu'à la 25 température ambiante, et 2,6 g (0,01 mol) de 5,7-dichloro-6-phényl-[1,2,4]triazolo[1,5a]pyrimidine sont ajoutés. Le mélange résultant est agité pendant 3 heures. Le solvant est évaporé, le résidu est dissous dans de l'acétate d'éthyle, la solution est lavée à l'eau deux fois, et la 30 phase organique est séchée. La solution est filtrée, le solvant est évaporé et le résidu est purifié par chromatographie éclair, ce qui donne le produit sous la forme d'une huile (1,1 g, 32%).

Exemples 2 à 47

Les exemples suivants (Tableau 1; structure et point de fusion) sont synthétisés d'une façon analogue à l'exemple 1.

5

Tableau 1



Exemple	$R^1$	X	$L^1$	$L^2$	$L^3$	Point de fusion (°C)
2	1,4,5,6-tétrahydropyrimid-2-yle	S	H	H	H	212
3	furfur-2-ylméthyle	S	H	OCH <sub>3</sub>	H	huile
4	allyle	S	F	H	Cl	95 - 97
5	cyclopentyle	S	F	H	Cl	105 - 108
6	2,2,2-trifluoroéthyle	S	F	H	Cl	155 - 157
7	isopropyle	S	F	H	Cl	huile
8	1-méthylpropyle	S	F	H	Cl	72 - 75
9	n-propyle	S	F	H	Cl	huile
10	2-méthylpropyle	S	F	H	Cl	93 - 95
11	cyclohexyle	S	F	H	Cl	104 - 105
12	n-butyle	S	F	H	Cl	71 - 72
13	phényle	S	F	H	Cl	129 - 130

14	benzyle	S	F	H	Cl	143	-	146
15	tert-butyle	S	F	H	Cl	104	-	109
16	méthyle	S	F	H	Cl	huile		
17	éthyle	S	F	H	Cl	106	-	117
18	4-chlorophényle	S	F	H	Cl	166	-	172
19	2-méthylphényle	S	F	H	Cl	102	-	112
20	2-méthoxyphényle	S	F	H	Cl	136	-	140
21	4-méthoxyphényle	S	F	H	Cl	144	-	148
22	2-chlorophényle	S	F	H	Cl	123	-	127
23	éthyle	O	F	H	Cl	80	-	83
24	cyclopentyle	O	F	H	Cl	106	-	108
25	2,2,2-trifluoroéthyle	O	F	H	Cl	124	-	127
26	allyle	S	F	F	F			
27	cyclopentyle	S	F	F	F			
28	2,2,2-trifluoroéthyle	S	F	F	F			
29	isopropyle	S	F	F	F			
30	1-méthylpropyle	S	F	F	F			
31	n-propyle	S	F	F	F			
32	2-méthylpropyle	S	F	F	F			
33	cyclohexyle	S	F	F	F			
34	n-butyle	S	F	F	F			
35	phényle	S	F	F	F			
36	benzyle	S	F	F	F			
37	tert-butyle	S	F	F	F			
38	méthyle	S	F	F	F			

39	éthyle	S	F	F	F
40	4-chlorophényle	S	F	F	F
41	2-méthylphényle	S	F	F	F
42	2-méthoxyphényle	S	F	F	F
43	4-méthoxyphényle	S	F	F	F
44	2-chlorophényle	S	F	F	F
45	éthyle	O	F	F	F
46	cyclopentyle	O	F	F	F
47	2,2,2-trifluoroéthyle	O	F	F	F

#### Examens biologiques

Détermination de la concentration minimale inhibitrice pour les composés d'essai par un essai de dilutions successives avec différents champignons phytopathogènes

La valeur de la CMI (Concentration Minimale Inhibitrice), qui indique la concentration la plus faible du principe actif dans le milieu de croissance provoquant une inhibition totale de la croissance mycélienne, est déterminée par des essais de dilutions successives en utilisant des plaques de microtitrage comportant 24 à 48 cupules par plaque. La dilution des composés d'essai dans la solution de nutriments et la distribution dans les cupules sont effectuées par un processeur pour échantillonnage robotisé TECAN RSP 5000. Les concentrations suivantes en composés d'essai sont utilisées: 0,05; 0,10; 0,20; 0,39; 0,78; 1,56; 3,13; 6,25; 12,50; 25,00; 50,00 et 100,00 mg/ml. Pour la préparation de la solution de nutriments, du jus végétal V8 (333 ml) est mélangé avec du carbonate de calcium (4,95 g), puis est centrifugé; le surnageant (200 ml) est dilué avec de

l'eau (800 ml) et mis dans un autoclave à 121°C pendant 30 minutes. Les inocula respectifs (*Alternaria solani*, ALTESO; *Botrytis cinerea*, BOTRCI; *Leptosphaeria nodorum*, LEPTNO; *Phytophthora infestans*, PHYTIN; *Magnaporthe grisea* f.sp. *oryzae*, PYRIOR; *Pyrenophora teres*, PYRNTE; *Rhizoctonia solani*, RHIZSO) sont ajoutées dans les cupules sous la forme de suspensions de spores (50 ml;  $5 \times 10^5$  /ml) ou sur des tranches de gélose (6 mm) d'une culture sur gélose du champignon. Après 6 à 12 jours d'incubation à des températures appropriés (18 - 25°C), les valeurs de la CMI ont été déterminées par inspection visuelle des plaques (Tableau II; n.t. = non testé).

Tableau II

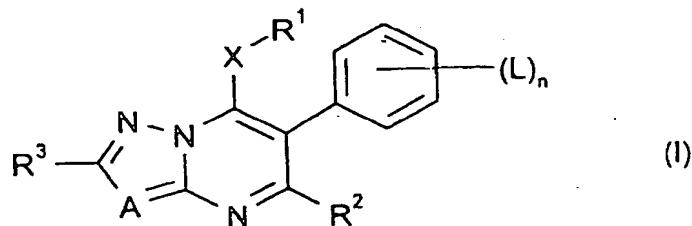
15

Exemple	ALTESO	BOTRCI	LEPTNO	PHYTIN	PYRIOR	PYRNTE	RHIZSO
4	6,25	12,5	> 100	100	n.t.	100	25
5	1,56	> 100	> 100	> 100	n.t.	> 100	> 100
7	6,25	1,56	> 100	> 100	n.t.	12,5	12,5
8	12,5	3,13	100	> 100	n.t.	> 100	> 100
9	12,5	n.t.	50	> 100	25	> 100	> 100
10	12,5	> 100	25	> 100	25	> 100	> 100
11	12,5	> 100	> 100	50	12,5	> 100	> 100
12	12,5	> 100	25	> 100	25	> 100	> 100
16	> 100	25	100	> 100	25	> 100	> 100
23	25	25	> 100	100	n.t.	50	25
25	25	100	100	1,56	n.t.	12,5	100

REVENDICATIONS:

5

## 1. Composé de formule générale I



- R<sup>1</sup> représente un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, alcadiényle, aryle, hétéroaryle, cycloaryle, bicycloalkyle ou hétérocyclyle éventuellement substitué,
- R<sup>2</sup> représente un atome d'halogène ou un groupe de formule -Y-R<sup>4</sup>, où Y représente O, S ou NR<sup>5</sup>,
- R<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle ou aryle,
- R<sup>4</sup> a la signification indiquée pour R<sup>1</sup>,
- R<sup>5</sup> représente un atome d'hydrogène ou a la signification donnée à R<sup>1</sup>, ou bien
- R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup>, conjointement à l'atome d'azote intercalé entre eux, représente un noyau hétérocyclique,
- L représente un atome d'halogène, ou un groupe alkyle ou alcoxy éventuellement substitué,
- A représente N ou CR<sup>6</sup>, où R<sup>6</sup> a la signification donnée à R<sup>3</sup>,
- X représente O ou S, et
- n est 0 ou un entier situé entre 1 et 5.

2. Composé selon la revendication 1, dans lequel R<sup>1</sup> représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

halogénoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ayant une chaîne linéaire ou ramifiée, un cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> ou un phényle, éventuellement substitué par au moins un substituant choisi dans le groupe constitué d'un atome 5 d'halogène, et d'un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

3. Composé selon la revendication 1, dans 10 lequel R<sup>2</sup> représente un chlore.

4. Composé selon la revendication 1, dans lequel A est N et R<sup>3</sup> est un atome d'hydrogène.

15

5. Composé selon la revendication 1, choisi dans le groupe constitué:

de la 5-chloro-6-phényl-7-(furfur-2-ylméthylthio)-  
20 [1,2,4]triazolo[1,5a]pyrimidine,  
de la 5-chloro-6-phényl-7-(3,4,5,6-tétrahydropyrimid-2-  
ylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
de la 5-chloro-6-(4-méthoxyphényl)-7-(furfur-2-  
ylméthylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
25 de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-allylthio-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-  
cyclopentylthio-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-(2,2,2-  
30 trifluoroéthylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-  
(isopropylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,

de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-(1-méthylpropylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-propylthio-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
5 de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-(2-méthylpropylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-cyclohexylthio-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-butylthio-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
10 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-phénylthio-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-*tert*-butylthio-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine;  
15 de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-méthylthio-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-éthylthio-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-(4-chlorophénylethio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
20 de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-(2-méthylphénylethio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-(2-méthoxyphénylethio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
25 de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-(4-méthoxyphénylethio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-(2-chlorophénylethio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-éthoxy-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
30 de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-cyclopentyloxy-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,

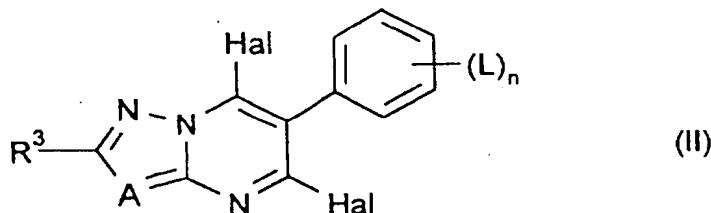
- de la 5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophényl)-7-(2,2,2-trifluoroéthoxy)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,
- 5-chloro-7-allylthio-6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,
- 5 de la 5-chloro-7-cyclopentylthio-6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,
- de la 5-chloro-7-(2,2,2-trifluoroéthylthio)-6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,
- de la 5-chloro-7-(isopropylthio)-6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,
- 10 de la 5-chloro-7-(1-méthylpropylthio)-6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,
- de la 5-chloro-7-(2-méthylpropylthio)-6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,
- de la 5-chloro-7-cyclohexylthio-6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,
- 15 de la 5-chloro-7-butylthio-6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,
- de la 5-chloro-7-phénylthio-6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,
- 20 de la 5-chloro-7-bentylthio-6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine;
- de la 5-chloro-7-tert-butylthio-6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,
- 25 de la 5-chloro-7-méthylthio-6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,
- de la 5-chloro-7-éthylthio-6-(2,4,6-trifluorophényl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidine,
- 30 de la 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophényl)-7-(4-chlorophénylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,

de la 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophényl)-7-(2-méthylphénylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
 de la 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophényl)-7-(2-méthoxyphénylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
 5 de la 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophényl)-7-(4-méthoxyphénylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
 de la 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophényl)-7-(2-chlorophénylthio)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
 de la 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophényl)-7-éthoxy-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
 10 de la 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophényl)-7-cyclopentyloxy-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, et  
 de la 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophényl)-7-(2,2,2-trifluoroéthoxy)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine.

15

6. Procédé de préparation d'un composé de formule I tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend:

20 (a) la mise en réaction d'un composé de formule générale II



dans laquelle R<sup>3</sup>, A, L et n ont la signification indiquée pour la formule I, et Hal représente un atome d'halogène,  
 25 avec un composé de formule III



dans laquelle R<sup>1</sup> et X ont la signification indiquée pour la formule I, en présence d'une base; et

(b) éventuellement le traitement de la 5-halogénotriazolopyrimidine résultante avec un alcool, un thiol ou une amine de formule R<sup>4</sup>-YH, dans laquelle R<sup>4</sup> et Y ont la signification indiquée pour la formule I, en 5 présence d'une base.

7. Composition fongicide qui comprend un véhicule, et comme principe actif, au moins un composé de 10 formule I tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 5.

8. Procédé pour combattre les champignons en un site qui comprend le traitement du site avec un composé de 15 formule I, tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 5, ou avec une composition telle que définie dans la revendication 7.

